

157. Karl Freudenberg und E. Braun:  
2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 5. April 1933.)

Die voranstehende Mitteilung veranlaßt uns zu folgenden Bemerkungen: Die früher<sup>1)</sup> beschriebene Bereitung des 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrids (I) ist stets einwandfrei gelungen, wenn als Ausgangsmaterial eine gute, in der Kälte methylierte Cellulose vorlag, die noch die ursprüngliche Faser-Struktur zeigte. Es ist bekannt, daß die kalte Methylierung der Cellulose mit Alkali und Dimethylsulfat nicht regelmäßig gelingt<sup>1) 2)</sup>. Manchmal verschleimt das Material und ist alsdann nicht oder nur sehr schwer weiter methylierbar. Dieser Übelstand dürfte darauf beruhen, daß eine halb-methylierte Cellulose ziemlich leicht in Wasser löslich ist. Wenn die Methylierung nicht rasch über diese Stufe hinweggeführt wird, tritt Verschleimung ein, und der Ansatz muß verworfen werden. Mit Ramie scheint die Reaktion seltener zu mißglücken.

Im Falle des guten Gelingens der Methylierung löst sich von der Methylcellulose nach wochenlangem Stehen unter Wasser von 2–3<sup>0</sup> kaum 1%. Danach ist das Präparat völlig unlöslich. Nur solche Methylcellulose, damals noch aus Watte bereitet, haben wir zur Darstellung der 2.3.6-Trimethyl-1-chlor-glucose und des 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrids (I) verwendet. Die Darstellung dieses Anhydrids ist bei keinem der wiederholt angestellten Versuche mißlungen, der alten Vorschrift<sup>3)</sup> braucht nichts hinzugefügt zu werden.

Das Anhydrid hat einen konstanten Siedepunkt, wird weder von Bromwasser, Permanganat noch Fehlingscher Lösung angegriffen, zeigt in Benzol das der Formel I zukommende Molekulargewicht und geht mit verd. Salzsäure in glatter Reaktion in 2.3.6-Trimethyl-glucose über. Damit ist die Konstitution I bewiesen. Wir haben keinen Grund, an unseren früheren Angaben und Folgerungen, experimentellen wie theoretischen, etwas zu ändern.

In der voranstehenden Arbeit, die uns die Autoren freundlicherweise zugänglich gemacht haben<sup>4)</sup>, beschreiben die HHrn. K. Hess und O. Littmann den Abbau einer nach K. Hess und W. Weltzien (also bei erhöhter Temperatur) methylierten Cellulose aus Ramie. Wir wundern uns nicht, daß die Reaktion anders verläuft und zu einem Gemisch führt, in dem ein anderes Produkt überwiegt. Schon die Bemerkung, daß ihre Trimethylcellulose ein feinpulveriges Präparat sei, zeigt, daß es von unserer Trimethylcellulose, die noch die Faser-Struktur besitzt und das oben geschilderte Verhalten zeigt, verschieden ist. Der einheitliche Reaktionsverlauf, den wir antreffen, bestärkt uns in der schon früher geäußerten Auffassung, daß unser Methylierungsverfahren die Struktur der Cellulose nicht oder nur sehr wenig verändert.

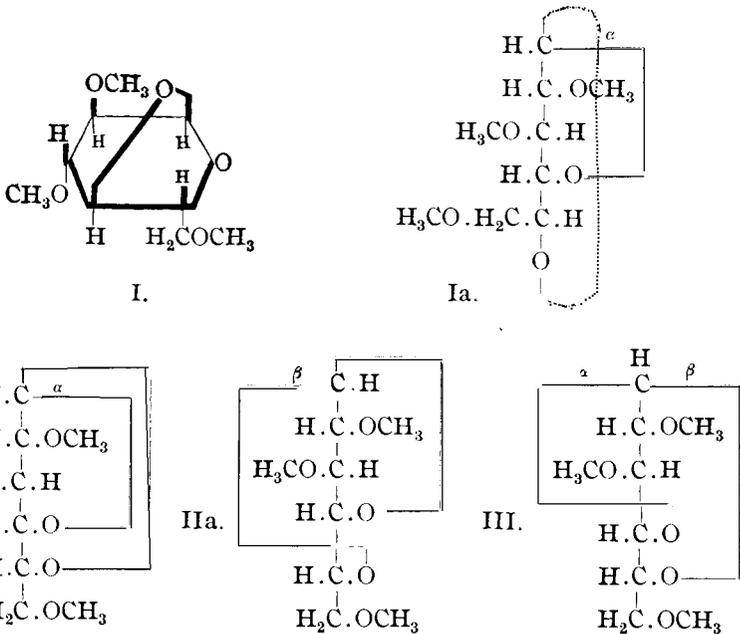
<sup>1)</sup> A. 460, 288 [1928].

<sup>2)</sup> B. 63, 1962 Anm. 7 [1930].

<sup>3)</sup> A. 460, 299 [1928].

<sup>4)</sup> am 29. März 1933.

Da über die Schreibweise als Projektionsformel Unklarheit herrscht, sei hinzugefügt, daß die Formeln II und IIa die korrekten Projektionen der Raumformel I sind<sup>5)</sup>. Will man, wie wir es früher getan haben, aber heute als irreführend und sehr unzuverlässig erkennen, das H-Atom am Kohlenstoffatom 1 in die Verlängerung der Kohlenstoffkette schreiben, so resultiert durch doppelten Platzwechsel<sup>5)</sup> der Substituenten dieses C-Atoms die Formel III, die wir früher benutzt haben. Wir geben diese Schreibweise deshalb auf, weil bei ihr die  $\alpha$ -Bindung links, die  $\beta$ -Bindung rechts liegt<sup>6)</sup>, im Gegensatz zu der sonst üblichen Schreibweise. Sämtliche Formeln stellen dieselbe Substanz dar;



ein stereoisomeres Anhydrid mit umgekehrter Konfiguration an C-Atom 1 ist aus Gründen der Spannung ebenso unmöglich wie das Diastereomere des Camphers.

<sup>5)</sup> Will man z. B. die Projektionsformel II aus der Raumformel I ableiten, so wird diese derart umgelegt, daß das pyroide Sauerstoffatom hinten liegt, dann wird die Bindung zwischen diesem O-Atom und C<sub>1</sub> so gedehnt (Ia), daß die Ringglieder des Pyranringes in einer Geraden liegen (alle Horizontalbindungen über der Papier-Ebene). Durch doppelten Platzwechsel an C<sub>5</sub> wird Ia in II umgewandelt; vergl. K. Freudeberg, *Stereochemie* 1932, S. 664.

<sup>6)</sup> Das ergibt sich auch aus dem Atommodell, wenn man die Vorschrift E. Fischers einhält, daß die beiden horizontal geschriebenen Substituenten des C-Atoms vor der Papier-Ebene gedacht sind. In der früheren Arbeit (A. 460, 288 [1928]) sind die Indices  $\alpha$  und  $\beta$  zu vertauschen auf S. 291 in der 3. und 4. Zeile von oben, sowie in den Formeln IV und V. Entsprechendes gilt für diese Indices auf S. 293 und 296.

Wenn man das H-Atom über das C-Atom 1 setzt, so ist III der einzige Ausdruck für das spannungsfreie Anhydrid. Die Formel II auf S. 101 der Arbeit von K. Hess u. F. Micheel (A. 466, 100 [1928]) stellt dieses Anhydrid nicht dar, und die uns korrigierende Anmerkung auf S. 104 ihrer Arbeit trifft nicht ganz zu.